

007150345  
WPI Acc No: 1987-150342/198721

Aq. polymer encapsulated pigment dispersions - by dispersing solid active material in polymer soln., emulsifying into aq. phase and removing solvent

Patent Assignee: ROTRING WERKE RIEPE KG (RIEH ); ROTRING INT GMBH & CO KG (RIEH ); KOH-I-NOOR RAPIDOGRAPH INC (KOHI-N); KOH-I-NOOR RAPIDOGR (KOHI-N)

Inventor: MICALE F J

Number of Countries: 016 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 4665107	A	19870512	US 86842609	A	19860321	198721 B
JP 62254833	A	19871106	JP 8759916	A	19870313	198750
EP 249685	A	19871223	EP 87103829	A	19870317	198751
EP 249685	B1	19930127	EP 87103829	A	19870317	199304
DE 3783806	G	19930311	DE 3783806	A	19870317	199311
			EP 87103829	A	19870317	
ES 2053459	T3	19940801	EP 87103829	A	19870317	199432
KR 9509543	B1	19950824	KR 872561	A	19870320	199845

Priority Applications (No Type Date): US 86842609 A 19860321

Cited Patents: 3. Jnl. Ref; A3...8912; FR 2491351; GB 1156652; GB 2077693; JP 50062223; JP 51150531; JP 52018975; No-SR. Pub; JP 55062223; US 3737337

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
US 4665107	A		10		
EP 249685	A	E		Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE	
EP 249685	B1	E	15	C09D-017/00	Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE
DE 3783806	G			C09D-017/00	Based on patent EP 249685
ES 2053459	T3			C09D-017/00	Based on patent EP 249685
KR 9509543	B1			C09D-005/00	

Abstract (Basic): US 4665107 A

A colourant comprising a stable aq. suspension of submicron sized particles of polymer encapsulated active ingredient with a polymer matrix surrounding a core of solid active ingredient, is made by (A) mixing together an organic solvent (I), a polymer (II) soluble in the (I) but substantially insoluble in water, and an active ingredient (III) which is substantially insoluble in water, to form a homogeneous mixt., the (I) having a vapour press. higher than water and the mixing being continued until the (III) has dispersed in the (I) without appreciable agglomeration, and (B) adding the mixt. (I/II/III) to water in a concn. of 1-50 wt. % and dispersing the mixt. to give an emulsion with the (I/II/III) forming a discontinuous phase with a size of less than 4 microns and water as continuous phase, the dispersing being carried out under conditions where interfacial tension between the (I) and water is less than ca. 10 dynes/cm; and (C) removing substantially all the (I) to form an aq. suspension of the particles.

USE/ADVANTAGE - The colourant dispersions have desirable rheological properties and low viscosities which makes them esp. suitable for use in the prodn. of aq. writing fluids useful as inks e.g. in technical drafting pens and rolling ball pens, where the inks are required to flow through a small orifice without flocculation or plugging; for colouration of textiles, where the modified pigments provide a more predictable or uniform action of the colourant on various textile substrates; and as an ingredient in cosmetics, where the polymer matrix is adjusted to provide skin interaction

characteristics that are independent of those inherent in the encapsulated solid ingredient.

Dwg. 0/0

Abstract (Equivalent): EP 249685 B

A process for producing a colorant or pigment particularly useful in writing fluids, textile colorants and cosmetics comprising a stable aqueous suspension of submicron sized particles of polymer encapsulated active ingredient, wherein a polymer matrix surrounds a core of solid active ingredient, said process comprising the steps of A. mixing together an organic solvent, a polymer soluble in said solvent but to less than 5% in water and having a viscosity of less than 200 centipoise when dissolved in said solvent and an active ingredient which substantially is insoluble in water to form a homogeneous mixture, wherein said solvent is soluble less than 20% in water and has a vapor pressure higher than water and said mixing is continued until said active ingredient has dispersed in said solvent without appreciable agglomeration; and B. adding said solvent/polymer/active ingredient mixture to water, in a concentration range of 1.0% to 50.0% by weight, and dispersing until an emulsion results wherein solvent/polymer/active ingredient comprises a discontinuous phase, having a size less than 4 microns with water as the continuous phase, wherein said dispersing step is done under conditions where interfacial tension between the organic solvent and the water is less than approximately 10 dynes/cm; and C. removing substantially all of said solvent to obtain an aqueous suspension of said particles.

(Dwg. 0/0)

Derwent Class: A97; D21; F06; G02

International Patent Class (Main): C09D-005/00; C09D-017/00

International Patent Class (Additional): A61K-007/02; B01J-013/02; C08J-003/02; C08K-009/00; C09B-067/00; C09C-003/10

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-254833

⑫ Int.Cl.

B 01 J 13/02  
A 61 K 7/02  
C 09 B 67/08

識別記号

庁内整理番号

J-8317-4G  
7306-4C  
7433-4H

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月6日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全13頁)

⑭ 発明の名称 カプセル化顔料から成る着色料水性懸濁液の製造法

⑮ 特 願 昭62-59916

⑯ 出 願 昭62(1987)3月13日

優先権主張

⑰ 1986年3月21日 ⑯ 米国(US) ⑯ 842609

⑱ 発明者 フォーチュナト・ジエ アメリカ合衆国18017 ペンシルベニア州 ベスレヘム、  
イ・ミカル ヘドナ・テラース 3244

⑲ 出願人 コア・イ・ノア・ラビ アメリカ合衆国08804-0068 ニュージャージー州 ブルードグラフ・インコーポ ムズバリー、ピー・オー・ボックス 68、ノース・ストリーレーテッド ート 100

⑳ 代理人 弁理士 秋元 雄輝 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

カプセル化顔料から成る着色料水性懸濁液の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリマーでカプセル化したサブミクロン粒の有効成分を含む、安定な着色料水性懸濁液の製造法であって固体有効成分のコア凹凸をポリマー・マトリックスにて被覆する製造法において、該製造法が次の工程：

A. 有機溶剤、該溶剤には可溶で水不溶性のポリマー、及び実質的に水不溶性有効成分とを組合して均一混合物を形成させ、該溶剤として水の蒸気圧より高い蒸気圧を有する溶剤を選択し、かつ該有効成分が該溶剤中にアグロメレーションなしに分散するまで該混合を続ける工程と；

B. 該溶剤/ポリマー/有効成分混合物を水中に添加して1.0~50.5質量%濃度となし、次いで溶剤/ポリマー/有効成分が不混溶相をなし水が逆転相をなす4ミクロン以下の粒径から成

るエマルジョンが生成するまで分散を続ける、その際有機溶剤と水との界面張力が10ダイン/cm以下の条件で該分散を行なう工程と；

C. 該混合の実質的全部を除去して該粒子の水性懸濁液を形成させる工程と；  
とから成る製造法。

(2) 該混合工程において、水中へのポリマーの溶解度が5重量%以下であり、水中への溶剤の溶解度が20重量%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

(3) 該混合工程において、有効成分がエレメント平均直径0.01~1.0ミクロンの固体一次エレメントから成り、かつ少なくとも一つの一次エレメントが個々のポリマー・マトリックス中に一つのコアとしてカプセル化され、さらに各リブミクロン粒の粒子においてカプセル化される割合に対するポリマーの重量基準密度比を0.1~10.0なし、個々の粒子密度をポリマーに対する割合により制御することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

(4) 該分散工程が、有効成分材料の0.1~20重量%の界面活性剤加工工程をさらに包含し、かつ個々の粒子においてカプセル化される有効成分材料に対するポリマーの重量基準濃度比を0.1~10.0とすることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

(5) 該混合工程において、溶剤に対する有効成分材料の濃度を1.0~20重量%とし、該溶剤中に溶解した場合の該ポリマーの溶液粘度を200センチボイス以下とし、かつ該分散工程を単槽液で行ない不連続相をなす実質的各粒子がポリマーマトリックスでカプセル化されたサブミクロン粒径の有効成分材料を固体コアとして含む上で外分散を行なうことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

(6) 該ポリマーがエポキシ樹脂と硬化剤から成るシステムであり、該分散工程条件をカチオン界面活性剤で調節し、かつ該硬化剤を水性界面活性剤として移動させて個々の分散ポリマー粒子の表面を活性化しめることを特徴とする特許請求の範囲

第2項記載の製造法。

(7) 該溶剤除去工程が、該ポリマーを硬化させ該水性界面活性剤の水の一部もしくは全部を除去するための加熱工程をさらに包含することを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の製造法。

(8) 該混合工程の該ポリマーを、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリブチラール、ステレン/順水マレイン酸共重合体、及びアルキル化ビニルビロリドン共重合体から成る群から選択することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

(9) 該混合工程において、エチルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチレンクロライド、及びテトラクロルエチレンから成る群から選択した溶剤中に於けるポリマーの溶液粘度を200センチボイス以下とすることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

(10) 該界面活性剤を、イソアノニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルコール、ポリオキシエチレン耐

肪酸エステル、スルホこはく酸誘導体、アルキルアリルスルホネート、ソルビン酸誘導体及びレシチンから成る群から選択することを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の製造法。

(11) ポリマーでカプセル化したサブミクロン粒径の顔料を含む既粘度着色料水性界面活性剤から成る空き込み液の製造法であって、固体顔料コア凹面をポリマーマトリックスにて被覆する製造法において、該製造法が次の工程：

A. 有機溶剤、該溶剤には可溶で水不溶性のフィルム形成性ポリマー、及び実質的に水不溶性でサブミクロン粒径の一次粒子から成る顔料を混合し均一混合物を形成させ、該溶剤として水の蒸気圧より高い蒸気圧を有する溶剤を選択し、かつ該顔料が該溶剤中にアグロメレーションなしに均一に一次粒子として分散するまで該混合を続ける工程と；

B. 該溶剤/ポリマー/有効成分混合物を水中に添加して1.0~50.5重量%濃度とし、次いで2ミクロン以下の平均粒径を有する前用/

ポリマー/顔料小滴が連続水相中に非連続相を形成するエマルジョンが生成するまで分散を続ける、有機溶剤と水との界面張力が10ダイン/cm以下の条件で該分散を行ない、かつ非連続相をなす実質的個々の小滴がその中に一つ又は二つの一次粒子を有するようになり工程と；及び

C. 該溶剤の実質的全部を除去して平滑なポリマー外表面を有するサブミクロン粒径の顔料粒子の水性界面活性剤を形成させる工程：

とから成る製造法。

(12) 該混合工程においてポリマーの水中への溶解が5重量%以下であり、溶剤の水中への溶解が20重量%以下であり、かつ該混合工程におけるポリマー/顔料量が約1.00/c.c.の即平均密度となるようになり；さらにポリマーと顔料量を選択して実質的全部の該顔料を該分散工程内で非連続相中に保持することを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の製造法。

(13) 該混合工程において、顔料がエレメント平均粒径0.01~1.0ミクロンの四形一次エ

レメントから成り、かつ実質的に一つの一次エレメントが個々のポリマーマトリックス中に一つのコアとしてカプセル化され、さらに個々の生成粒子においてカプセル化される顔料に対するポリマーの重量基準密度比が0.1~10.0であり、個々の粒子が0.9~1.10/c.c.の密度を有することをくなすことをさらに特徴とする特許請求の範囲第12項記載の製造法。

(14) 該分散工程が、有効成分材料の0.1~2.0重量%の界面活性剤添加工程を包含し、かつ各粒子においてカプセル化される顔料に対するポリマーの重量基準密度比を0.1~10.0とすることをさらに特徴とする特許請求の範囲第12項記載の製造法。

(15) 該混合工程において、溶剤に対する顔料の濃度を1.0~2.0重量%となし、該溶剤中に溶解した場合の該ポリマーの溶解粘度を200センチボイス以下となし、かつ該分散工程を超音波で行ない不連続相をなす実質的各小滴の平均直径が2ミクロン以下で、各小滴が顔料/ポリマーマ

トリックスでカプセル化された固体コアとしての顔料から成るまで該分散を行なうことを特徴とする特許請求の範囲第12項記載の製造法。

(16) 該混合工程において、該フィルム形成ポリマーが、エチルアセテート、メチルエチルケトン及びメチレンクロライドから成る群から選択した溶剤中に溶解した場合の溶解粘度が200センチボイス以下になるような濃度及び分子量であることを特徴とする特許請求の範囲第14項記載の製造法。

(17) 該界面活性剤を、4種アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルコール、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、スルホコはく酸誘導体、アルキルアリルスルホネート、ソルビン酸誘導体及びレシチンから成る群から選択することを特徴とする特許請求の範囲第16項記載の製造法。

(18) 特許請求の範囲第17項による内さ込み法。

(19) 固体着色料から成る一つのコアを取り出

むポリマーマトリックスを作ることから成る繊物用着色料水性懸濁液の製造法であって、該製造法が次の工程：

A. 有機溶剤、該溶剤には可溶で水不溶性のポリマー、及び着色料一次粒子を混合し、該溶剤として水の蒸気圧より高い蒸気圧を有する溶剤を選択し、かつ該着色料が該溶剤中にアグロメレーションなしに一次粒子として分散するまで該混合を続ける工程と；

B. 該溶剤/ポリマー/着色料混合物を水中に追加して1.0~50.0重量%濃度となし、次いで溶剤/ポリマー/着色料が逆転水相中に非連続小滴相を形成するエマルジョンが生成するまで分散を続ける、この際有機溶剤と水との間の界面張力が10ダイン/cm以下の条件で該分散を行ない平均直径2ミクロン以下の安定な小滴エマルジョンが形成されるまで該分散を続ける工程；及び

C. 該溶剤の実質的全部を除去してカプセル化着色粒子を形成させ、これにより繊物表面にフィルムを形成させるのに好適で、かつポリマーのガ

ラス転移点以上に該ポリマーカプセル化粒子を加熱することによって硬化・定着させるのに適したカプセル化着色料粒子を形成させる工程；

とから成る製造法。

(20) 該混合工程においてポリマーの水中への溶解度が5重量%以下であり、溶剤の水中への溶解度が20重量%以下であり、かつ該混合工程に於けるポリマー/着色料比が約1.00/c.c.の割合平均密度となるようなし；さらに該固体液体が、該溶剤除去工程後の残留水から成ることを特徴とする特許請求の範囲第19項記載の製造法。

(21) 該混合工程において、着色料がエレメント平均直径0.01~1.0ミクロンの圓形一次エレメントから成り、かつ該分散を充分な外力をかけて行なってサブミクロン粒径のポリマー/溶剤マトリックス内に実質的に一つの一次エレメントが一つのコアとして分散するようなし、さらにサブミクロン粒径の個々のカプセル化粒子において、着色料に対するポリマーの重量基準密度比を0.1~10.0となるようなし、個々の粒

子密度をポリマーに対する顔料比によって制御することを特徴とする特許請求の範囲第19項記載の製造法。

(22) 該ポリマーが熱可塑性ポリマーで水への溶解度が5%以下であり、かつ該分散工程が着色料に対して0.1~20重量%の界面活性剤添加工程をさらに包含し、また個々のサブミクロン粒径の粒子においてカプセル化された着色料に対するポリマーの近似等量密度比を0.1~10.0とななりことを特徴とする特許請求の範囲第19項記載の製造法。

(23) 該混合工程において、溶剤に対する着色料の近似等量密度を1.0~20%となし、該ポリマーの溶剤中に於ける濃度が200センチボイス以下であるようなし、かつ該分散工程を超音波で行ない不連続相をなす実質的各小滴が平均粒径2ミクロン以下の粒径であって溶剤/ポリマー・マトリックスでカプセル化された固体コアとしての着色料から成るようになるまで該分散を行なうことを特徴とする特許請求の範囲第19項記載

の製造法。

(24) 該ポリマーが、硬化剤を必要とするエポキシ樹脂系熱硬化システムであり、該分散工程がカチオン性界面活性剤添加工程を包含し、かつ分散ポリマー粒子表面に接触させるように硬化剤を連続水相中に添加して、これにより顔料表面に施した粒子を加熱した際に該粒子が顔料表面で熱硬化するようになすことを特徴とする特許請求の範囲第19項記載の製造法。

(25) 該分散工程においてカチオン性界面活性剤を用い、かつ該粒子を第2段上に施した後、水溶性硬化剤を別浴から該粒子に施すことを特徴とする特許請求の範囲第24項記載の製造法。

(26) 特許請求の範囲第23項記載の製造法による顔料用着色料。

(27) 特許請求の範囲第24項記載の製造法による顔料用着色料。

(28) 化粧品に使用するカプセル化したサブミクロン粒径の顔料の製造法であってポリマー・マトリックスが固体顔料粒子を取り囲み、かつ生成粒

子が水性懸濁液中にあり、該製造法が次の工程：  
A. 有機溶剤、該溶剤には可溶で実質的に水不溶性のポリマー、及び実質的に水不溶性の顔料を混合して均一混合物を形成させ、ここで該溶剤として水の蒸気圧より高い蒸気圧を有する溶剤を連続し、かつ該有機成分が該溶剤中にアグロメレーションなしに均一に分散するまで該混合を続ける工程と；

B. 該溶剤/ポリマー/顔料混合物をノニオニン性界面活性剤含有水中に添加して1.0~50.5重量%濃度となし、次いで5ミクロン以下の平均直径を行する溶剤/ポリマー/顔料小滴が連続水相中にて非連続相を形成するエルジョンが生成するまで分散を続ける、この際有機溶剤と水との間の界面張力が10ダイニン/cm以下の条件で該分散を行なう工程と；

C. 該溶剤の実質的全部を除去して水性懸濁液をなすカプセル化顔料から成る水性混合物を形成させる工程；及び

C. 化粧品用固体液体と混合させるためにこの

カプセル化顔料を所定濃度まで濃縮する工程；とから成る製造法。

(29) 該顔料がリブミクロンの平均一次粒径を行する企比触化物であり、該ポリマーの水への溶解度が5%以下であり、かつ該溶剤の水への溶解度が20%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第28項記載の製造法。

(30) 該溶剤をメチレンクロライド及びエチルアセテートから成る群から選択し、該顔料を該触化物及び化粧品用顔料から成る群から選択することを特徴とする特許請求の範囲第29項記載の製造法。

(31) 該化粧品用固体が該溶剤除去工程にて生じた水性相から成り、該ポリマーが非フィルム形成性であり、該溶剤をメチレンクロライド及びエチルアセテートのいずれかであり、該水性混合物が一粒または二粒以上の一次顔料粒子、及び顔料を含まないポリマー粒子を含有するサブミクロンポリマー粒子の分散体から成ることを特徴とする特許請求の範囲第30項記載の製造法。

(32) 该ポリマーがフィルム形成性であり、該溶剤がメチレンクロライド及びエチルアセテートのいずれかであり、該水性混合物が一粒または二粒以上の一粒状粒子、非カプセル化樹脂及び樹脂を含まないポリマー粒子を含有するサブミクロンポリマー粒子の分散体から成ることを特徴とする特許請求の範囲第29項記載の製造法。

(33) 特許請求の範囲第31項記載の製造法による化粧品。

(34) 特許請求の範囲第32項記載の製造法による化粧品。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリマーでカプセル化した固体樹脂及びポリマーでカプセル化した類似の固体有効成分から成るサブミクロン粒径の粒子製造法に関するものである。本発明ではポリマーマトリックスで有効成分を取り囲み、かつ生じた粒子が水性懸濁液中で中立浮力又は他の最終固体液体に対し特異關係を有するような浮力を有するように粒子配列させ

る製造法に関するものである。に選択するような製造法に関するものである。

本発明のカプセル化技術は、低粘度水性着色料の分野で三つの特異な用途があることを示す。歴史的にみて、紙、織物又は人間の皮膚面のような素地に固体着色料を施すにはユニークな分散化学の知識を必要とする。

第一の応用分野は低粘度の水性呑き込み液の製造であって、この場合有効成分はリブミクロン粒径の一次粒子から成る樹脂であり、カプセル化粒子の中立浮力水性懸濁液を生成させるように制御された製造法が包含される。

第二の応用分野は織物着色に付随する問題点の解決法に関するものである。ここでは樹脂固形の特性を変性して各種の織物素地に対して着色料がもっと予測できるように作用し、又はもっと均一な作用を及ぼすようにさせたいという要望に答える分野である。

第三の応用分野は化粧品製造に関するものである。ここでは固体有効成分を変性してフィルム形成性か又は

フィルム非形成性のいずれかの組成物を製造し、その非ポリマーマトリックスを調節してカプセル化された固体固形の特性とは無関係のスキン作用を示すようにポリマーマトリックスを適合させるものである。

#### 〔従来の技術〕

本発明は分類上からは、平均粒径0.001～約2.0ミクロン範囲の固体状物質の処理に関するものである。出発材料としては、サブミクロンの平均粒径になるように処理された一次粒子を有する樹脂として分類される樹脂が好ましい。その上、小さな一次粒径であることに加えて、この粒子は殆どアグロメレーションせずに特種溶剤及び特異ポリマー中に均一に分散することが必要である。また本発明は分類的には、実質的に水に不溶なポリマーであって、かつカプセル化に際して化学変化を受けないポリマーを出発材料とする。処理する際にポリマーがその物理特性を実質的に維持できるのであれば、類似の粒径と表面特性を有する他の固体有効成分を使用するに際して、生成液体の性能

及びレオロジー特性を予見することは容易である。

本発明はエマルジョンの場合には異ならない。一次粒子をモノマーやモノマー混合物中に分散させたり、エマルジョン工程に引き続いて混合を行なうことはないからである。無機性の識別可能な粒子を取り囲む水性コロイドポリマー粒子を製造する公知技術の代表例は、米国特許第4,421,660号公報に開示され、ここでは識別可能な一次粒子をポリマーマトリックスで取り囲むのエマルジョン混合を示しておらず、本発明で教示するものと類似の用途に有用である。本発明では、中間工程で溶剤が必要であり、該溶剤は後述除去を要するので最終製品を得るためにエタノールを必要とするが、モノマーの混合を引き起こすためにエマルジョン化条件を調節する必要がない。しかし懸濁混合とは異なって、本発明ではポリマー対微粒子が重量比で1/10～10/1のように極めて広い範囲に亘って粒子又は微粒子をカプセル化することが可能であり、また各種の物性を有する広範な種類のポリマーを実質的に同一製造条件下

では用することが可能である。換言すれば、モノマーの混合に対して好適な条件を確立する必要がないので、本発明では溶剤及び水成分を通じてポリマー物性だけに注目すればよいことになる。界面活性剤は重合反応に干渉することが知られているので、本発明では界面活性剤の選択もまた極めて容易である。

エマルジョン混合は多くの各種の変数を満足させる必要があり、これらの変数は満足にカプセル化できる材料の物性や構造を規定する。またエマルジョン混合の複雑さは、それぞれ個々の用途に応じて所望濃度と所望材料に対する最適重合条件を厳しく確立しなければならないことである。固体粒子材料を扱う他の分散重合技術は米国特許第4,264,700号公報に開示があり、こではトナー粒子を懸濁混合で作り、不連続相形成のためにモノマーと溶剤が用いられる。モノマーを水性媒体中を通して移動させるために、モノマーを乳化し、固体トナー粒子の活性点で混合を生起させる。米国特許第4,530,961号公報にはまた、カーボンブラック

相互作用のみに実質的に依存し、かつカプセル中の材料の固有物性には影響されずに物理的にフィルム形成能を有する液体の製造法を提供するものである。

#### 【作用】

引き込み液分野での応用では、本発明は樹脂カプセル化ラテックス(PEL)の調製に利用でき、ここではまず一次樹脂粒子とポリマー、必要に応じて界面活性剤との均一分散体を作り、次いで該分散体を水中に分散してエマルジョン化する。水は連続相を、溶剤/ポリマー/樹脂は非連続でサブミクロン粒径の小液滴相を構成する。溶剤除去により平滑なポリマー球を形成させるには、溶剤の蒸気圧は水の蒸気圧より高い方が好ましく、かつ該溶剤濃度は非連続相のアグロメレーション、又はその他の形態の相分離を避けるようにならう。

この表面工程では、ある量の水を相分離無しにさらに除去して固体分散度を高めることも可能である。

全ての樹脂は水より重いので、PEL分散体に

ク粒子の活性点をモノマー単位の鋼にグラフトさせる方法による、インキジェット書き込み適用カーボンブラック水性懸濁液の製法が開示されている。ここでもまた、混合とグラフト化が同時に必要である。

中国工程に於ける溶剤除去は本発明の極めて重要な観察である。その理由は、蒸発又は表面工程中に分離や凝固が起こると所望の結果を与えないからである。分散混合固形の予知不能な相互作用は回避する必要があり、いかなるポリマー試験を適用するかはこれらの固有物性を考慮して選択し、それらの固有物性が各個の固体粒子材料のカプセル化に実質的に与与するように選択しなければならない。

#### 【問題点を解決するための手段】

本発明の目的は、サブミクロン粒径の一次固体粒子の周囲を緊密に取り囲むポリマーマトリックスの製造法の提供にある。さらに詳しくは、これらの粒子を含有する低粘度液体であって、該液体のレオロジーが水系中の平滑なポリマー被覆層の

与える主な利点は、粒子密度が低下し、かつ粒子安定性が増大し、その結果從来入手できるものよりも均一な粒子濃度を有する最終液体が得られることである。

本発明では生成液体の煩わしい粘度問題を避けるために、サブミクロン粒径の一次粒子を必要とする。市販のフィルム形成性ラテックスは溶媒型、もしくは非溶媒型として入手できる。前者はポリマー溶波を内蔵するので、粘度はポリマー濃度及びその分子量に依存する。本発明では非溶媒型ポリマーラテックスを扱い、このものは水媒体に不溶なので、このラテックスはサブミクロン球形の識別可能なコロイド粒子の形態で存在する。したがって、かかる種類のラテックス粘度は、水分散時に於いて実質的に分子量とは無関係で粘度依存性が少なくなる。本発明で用いるポリマーラテックスの密度は好ましくは0.9~1.10/c.c.の範囲であり、その理由は水性インキでは個々のカプセル化固体粒子の混合平均密度を連続水性相の密度と近接させなければならないからであ

る。さらに、生成するサブミクロン粒径粒子が球形をなし平滑であればある程、凝集に対してより安定なので、粒子濃度を考慮すれば比較的低粘度で安定で均一な分散体が得られる。ここで教示するシステムは、従来の溶き込み液に使用された高充填顕微システムが示すレオロジー特性とは違ったレオロジー的特性を明らかに示す。

本発明の方法はモノマーではなくポリマーから発見し、かつ該ポリマーが非可溶性ラテックスの特性を有するので、最終液体は純ラテックスシステムが有する典型的物性を示す。すなわちカプセル中のコア材料は、例えばある環境に対する生成液体の半径に対して殆どレオロジー的貢献をしないのである。

コロイド化学の教示によれば、粒子粒径が減少するほど粒子間の相互作用は増加する。本発明においては、有効固体分は例えばカーボンブラックを例にとれば100~300オングストローム範囲の粒径の極めて小さい一次粒子から成っている。

かかるサブミクロン粒子は凝集する傾向があり、

かつ伸長された構造を取る傾向があり、最終液体の粘度を増加させる。またかかる分散体は20センチボイス以下での低粘度の液滴中で外力を受け易く、例如ペンやボールペンの場合のように小さなオリフィスを通過する際に凝集又は自詰まりを起こす。

本発明の場合には個々の一次粒子は水不溶性のポリマーで取り囲まれているので、個々のリブミクロン粒径粒子は球形をなすばかりでなく、表面エネルギーの關係で平滑表面を形成する傾向がある。かかる液体の表面物性はカプセル化されていない顕微を含む液体の表面エネルギーに比べて均質が極めて容易であるから、本発明では市販で入手可能な多数のポリマーの使用を可能とする。唯一の条件はポリマーが水不溶性であること、好ましくは水中への溶解が5%以下のものが好ましいということである。

本発明の三つのカテゴリーに属する典型的実例は後記するが、いずれの場合でも先ず顕微をポリマーの有機溶剤溶液中に分散させる。この顕微

は表面を覆附させ溶剤と水との界面張力を減少させる目的で界面活性剤を添加する。顕微濃度は溶剤に対して1~20重量%であり、界面活性剤は顕微に対して0.1~2.0重量%である。界面活性剤の種類は顕微の表面物性にもよるが、一般的に各種のアニオン性界面活性剤が好ましく使用できる。有用な界面活性剤のタイプとしては、イソアンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエノール、ポリオキシエチレンアルコール、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、スルホコはく触活性剤、アルキルアリルスルホネート、ソルビン触活性剤等が挙げられる。化粧品への応用のようにFDAの認可が務む場合にはレシチンや類似の天産物であるステアリン酸、パルミチン酸及びオレイン酸のジグリセライド混合物であってリン酸コリンエステルと結合しているものが特に界面活性剤候補として有用である。顕微に対するマー比として示したポリマー濃度は1/10~10/1の範囲になければならない。本発明の目的に対するポリマーは、フィルム形成性であるからしくは

非フィルム形成性のいずれかであり、かつ選択した有機溶剤に可溶で、かつ溶液粘度約200センチボイス以下の溶剤/ポリマー中間混合物を形成するものである。一方で有機溶剤は水に既定的に溶解するもの、典型的には20重量%以下で溶解するものである。ポリマー中の顕微の分散は既粘度媒体に適する各種の方法が適用可能で、例えばボールミル、高速分散、超音波分散等が挙げられるが、要は溶剤/ポリマー/顕微中間混合物の特性が、均一に分散したリブミクロン粒径の顕微一次粒子により特徴付けられていることである。

この初期攪拌工程において、中間混合物を1~50重量%濃度で水中に添加し、次いで好ましくは超音波高速分散法のような適切な手段でエマルジョン化する。超音波の場合、有機溶剤と水との間の界面張力は10ダイン/cm以下、好ましくは5ダイン/cm以下でなければならない。選択した企システムにもよるが、この添加と分散工程では、水相中へ界面活性剤をさらに追加して、この水準まで界面張力を低下させる必要が生ずるかもしれ

ない。精製の目安としては、生成するエマルジョン分散体の不透吸波小滴相の平均粒径が4ミクロメートル以下であって、かつ少なくとも調製後2時間は安定なものであることである。

溶剤の除去は例えばロトーベーバー (rotovapor)を用いて直接大気中に蒸発させる蒸発によるか、又はこれに相当する蒸溜もしくは蒸発手段が好ましく使用できる。混合と分散工程で充分均一な混合物が生成し、かつ添加と分散工程で水性不透吸波に対してサブミクロン粒径の不透吸波を有するエマルジョンが生成したならば、蒸溜工程に於ける相分離や凝集の危険性は顔料／ポリマー濃度によって実質的に制御できる。個々の不透吸波小滴は一つ又は二つ以上の一次粒子を有し、かつ全ての懸濁粒子を完全に被覆するのに十分な量のポリマーが存在するのが好ましい。溶剤除去工程において、サブミクロン粒径のカプセル化粒子の水性懸濁液は水の蒸発により所望するぬき込み液の水準までさらに濃縮できる。該濃縮は基本的製法で生成した水性懸濁液固有の安定性との兼合い

で急速もしくは緩慢のいずれかの方法で行なう。

#### Ⅰ. 出込み液

ぬき込み液の実施例は実施例1に記載する。

#### Ⅱ. 織物着色料

本発明の対象は、顔料織物及び仕上がり織物の両方の処理に用いられる新型着色料に関する。

織物用着色料が所望の最終製品である場合には、織物織物中の織物の個々に見なされた顔料特性には無関係に、洗濯堅度、こすり抵抗性、吸光度が近似するように異なる顔料を適合させることが重要である。着色料固体液体が水の場合、巾立浮力の顔料粒子であることもまた好ましく、かつ取り扱いポリマーマトリックスが比較的低いガラス転移点 ( $T_g$ ) を行なうことが好ましい。織物用熱可塑性着色料の最初の段階ではポリマーマトリックスを軟化させて着色料を定着させるためにアイロン又は相当する熱源を使用する。

第二の織物用熱可塑性着色料の段階では、エポキシ樹脂を使用し、硬化剤を1浴もしくは2浴方式で添加する。染料たんぱすり (バティング) に

おいて、顔色の織物材料は、絵画用インクカの墨精プリントを織物製品に施すに先立って施された色を有する。この際、染料たんぱすり操作は高温 (200°C) で行ない、かつ着色料と織物製品との間の反応を生起させるためにアルカリ性が酸性のいずれかに変化させる。所望の化学反応を生起させるために必要なpH調節、及び被処理に伴なう脱溶剂化は危険を作らないコスト高になるので実際としては避けたいところである。染料たんぱすりとして広く知られた方法は、「Thermasol法」であり、ここでは顔料液体に不溶性の着色料を表面に分散し、高温処理して織物製品中に着色料を浸透させる。

次の織物処理操作では、水性ポリマーを用いてフィルム形成を行い、かつそれぞれのフィルム形成剤がそのときの着色料や材料と調和するよう再調整が必要である。

特に二種類以上の織物材料がブレンドされた時、例えばポリエチレン／綿混紡のような場合には異種織物に対する異種着色料の異なる親和性のた

めに、着色料の移動ということは織物処理では一つの問題点である。染料と織物との間に相互作用を生起させるために高温と強力な化学作用が必要なので（結果的に排水処理困難が起こる）、新しい織物着色方法の必要性が唱えられていた。できれば低温で実施可能で、異性色相の化学や、またポリエチレン／綿混紡のような複合織物製品が示すような、広く異なる着色料吸収作用に適合できるような相容性工学の必要性を排除できるような方法であることが好ましい。

織物用着色料の二種の基本的カテゴリーをここに開示する。

一つは熱可塑性織物用着色料で、こでは通常サブミクロンラテックス粒子が顔料から成る固体着色料材料を取り扱っている。織物への定着は着色料粒子を囲んでいるポリマーマトリックスのガラス転移点 ( $T_g$ ) 以上の温度にすればよい。

第二のカテゴリーに属するものは、織物用熱可塑性着色料であり、エポキシ型のポリマーと硬化剤とを必要とし、ポリマーをそのガラス転移点以

上に加熱すると、該硬化剤はエポキシ樹脂を熱硬化した色相に変化させる。最近の織布染色操作では1浴法、すなわちエポキシ樹脂と水溶性硬化剤との混合物による方法が最も受け入れられ易いが、2浴法で水分散硬化剤を使うことも考えられる。

PEI凹き込み波と同様に、生成した織布用着色料のフィルム形成特性は、主としてポリマー・マトリックスの形態学で決まり、カプセル化された顔料の特性には何等の関係もない。したがってコア材料が変わっても、ある顔料に対する着色料の反応...与える影響は極めて少なく、かつ所定の混紡物中の異種顔料に対する着色料の反応に与える影響も極めて少ない。

最近の主問題は、各種のストランドが各種の着色料に対して著しく違った反応傾向を示すので、例えば80%棉、20%ポリエステのような混紡材料用着色料の着色挙動をより正確に予測したいという問題である。

もしも顔料又は極く類似のポリマー・マトリックス内に各種の着色料がカプセル化されるような着

色料システムが可能であれば、織布ノポリマー相互作用に基づいて各種の色相において実施的に同等の色相空ろう性を付与することが可能になる。

またポリマーも所定の色相と混紡織布中の異種顔料成分との同様な相互作用を確立できることはある。なぜなれば界面活性剤により、混紡織布中の異種顔料成分に対する差別的なポリマー活性を最小限に抑制でき、同時に異なる顔料に沿って混れるポリマー毛細管の差異も最小限に抑制できるからである。もし生成するアミクロロン粒径粒子が同一の表面モルホロジーを有するポリマー波相を有し、かつコア材料には粒径差があったとしても実質的に同一粒径のものであれば、所定のポリマーラテックス波相において多様の違った色相の顔料、及びその組み合せが可能となる。

したがって、一次着色料相互をブレンドして新色相を作る際には、被覆と粒径が同等であることが生成分散体のランダム性を強めることになり、これによりバッチ内位置差による色濃度差の発生を隠蔽できることになる。所定の織布に対して公

知の機能特性を有する簡単混合物による方法と実質的に同様の方法で全ての顔料成分粒子が被覆されるならば、本発明の方法では色調変化にお応する着色料浴のいかなる再調整も必要としない。

#### A. 热可塑性PEI着色相

ポリマーは所定の浴剤に対する溶解能を基準として選択し、これがサブミクロン粒径の一次着色料粒子を取り囲む。このポリマーは水不溶性で、好ましくは水への溶解度が5%以下のものを各種の形態で市場から入手できる。好適な候補としてはステレン/酢酸マレイン酸共重合体であり、このものはメチレンクロライドのような有機浴剤に完全に溶解する。他の有用な熱可塑性樹脂としては低ガラス転移温度、好ましくは100℃以下の転移温度を有する樹脂類である。かくして比較的低温でポリマー・マトリックスを軟化することができ、織布地地上に着色料フィルムを形成できる。

#### B. 热硬化性PEI着色相

このポリマーはエポキシ樹脂で、織布製品に施してからガラス転移温度以上にポリマーマト

リックスを加熱すると硬化剤と反応して熱硬化する。選択するエポキシ樹脂/硬化剤は最終浴体である水性塑溶波と相容性があるもので、かつ硬化剤は水性塑溶波を通して移動可能であり個々のポリマー粒子の溶出面を硬化させるようなものでなければならない。好ましいエポキシ樹脂はビスフェノール-アーチクリルエーテル型のもので、硬化剤は変性脂肪族アミン型のものである。

热硬化性PEI織布用着色料は1バッチ混合法で実施でき、水性塑溶波中の着色料調合物は水溶性硬化剤とカチオン性界面活性剤とを含有している。

界面活性剤の主な機能は顔料とこれを取り囲むポリマー間の界面張力並びに溶剤と水間の界面張力を軽減させることにある。第一工程である顔料とポリマーの分散はアニオン性界面活性剤の存在下でも実施できるが、カチオン性を有する硬化剤に対して影響を与え、1浴システムに於ける分散粒子の凝聚を引き起こす可能性はある。

着色特性：2浴システムの洗滌空ろう性：着色料のアニオン対カチオン分散の比率：水溶性対水

「性硬化剤の影響：2浴槽の乾燥工程の影響」  
を調べるために8種の試料を調製した。カラーリー測定はAATCC試験法61-1980に準拠して、ベース反射密度計「Macbeth RD 514」を用いて行った。測定は着色初期、及び標準評価テストのIIAに従って洗浄後の一定時間（着色後3日及び1浴槽後日）に行なった。密度計のシアチャネル「cyan channel」上のカラー値の読み（3回の平均）を表1に示した。

表 1

アレンド ボリエスチル/ 糊	アニオニ カチオン		PEL		カチオン		PEL	
	未乾燥	乾燥	未乾燥	乾燥	未乾燥	乾燥	未乾燥	乾燥
EPI 鮎比 糊	55	48	52	50	52	48	52	50
IIA 鮎後 糊	52	44	41	46	33	41	51	45
IIA 3日 糊	53	48	45	46	54	46	54	47
IIA 7日 糊	56	49	53	48	53	48	53	49
EPI 鮎比 糊	55	44	58	46	50	49	53	49
IIA 鮎後 糊	57	44	45	47	38	41	37	45
IIA 3日 糊	58	42	55	47	41	47	42	47
IIA 7日 糊	58	45	54	47	44	48	50	48

この実験評価では、水分散性硬化剤よりも水溶性硬化剤で硬化した試料の方が全体としての洗濯堅ろう性が良好であった。最初、カチオン性界面活性剤で分散した着色料はアニオニン性界面活性剤で分散したものよりも100%糊と80/20ボリエスチル糊ブレンド糊でより良好な色調調和性を示した。初期（immediate）洗濯堅ろう性は、両浴槽で達しないアニオニン着色料の方が良好であるが、カチオン着色料は両浴槽で乾燥した場合の方が良好なことを示した。この理由は着色料分散体中に在するカチオン性界面活性剤の表面活性による影響下で、糊物によって吸収される硬化に起因すると思われる。表1によれば該結果は溶性硬化剤の場合に最も大きいことが解る。この試験結果から、着色料のカチオン性分散と溶性分散剤との組み合わせが各種の用途において良好な洗濯堅ろう性と色調調和性を与えることが明らかになった。

エポキシ樹脂の型とそのガラス転移温度が、着色料の堅ろう性と全体的性能に与える影響を評価

するために、3種のカチオン性着色料を作ったが、ここでは日本となる固体エポキシ樹脂を4種の筋度が異なる等速の液状樹脂と混合した。2浴システムを用いて樹脂混合物を調製したが、3種の混合樹脂分散体で染色した糊物の洗濯堅ろう性試験は実質的に同等であることを示した。こすり抵抗性は最高粘度の液体樹脂成分が使用された樹脂ベースの方が若干良好であったが、一方でこのものは糊物製品上に最も堅い硬化フィルムを形成した。水溶性硬化剤を含有する1浴システムでは、糊の有効寿命は硬化剤の初期混合後、開始される以上に極めて長いことが判明した。

その理由は、サブミクロン粒径粒子が糊物製品に施され、これに続く乾燥工程で水が除かれる上で樹脂の完全硬化が生じしないからであると考えられる。初期混合から数時間後でさえ、着色糊の洗濯堅ろう性は、2浴システムもしくは混合糊の1浴システムにおける洗濯堅ろう性に匹敵している。

浴中にノニオニン性界面活性剤を添加すると色の

少因の移動もしくはストリーキングを最低限に抑制できることが判明しており、複合材料中の異種樹脂上への差別的樹脂傾向を最小限に抑制できることが判明した。同時にかかる樹脂樹脂の毛細管効率も最小限に抑制できることが解った。

ここに開示の熱可塑性樹脂は、通常のスクリーン印刷によっても樹物製品に施工でき、又はファイバーブラシを負担したペン用液状着色料としての処方が可能である。最初に樹物製品上にデザインを施し、次いでアイロン掛けで永久定着させる。

### 四、化粧品

化粧品製品の種類の多様性は調料の選択に拘るところが大きい。化粧品成分としてのポリマー材料の有用性評価カテゴリーにはフィルム形成性か非フィルム形成性かを問わず、液体が該用に適否であるか否かを決定することが含まれる。カーボンブラックのようなある種の調料はFDCA (Food Drug and Cosmetics Act)の解説によれば化粧用からは除外される。また、人因との相互作用の有無に就いては全ての有効成分に就いてその

効能が予知されたものでなければならない。

濃厚な黒色アイライナー液に例をとれば、調料としては黑色樹化成微粒子が最良とされる。同じく、化粧品用の赤色に就いては赤色樹化成が最良とされる。辺り込み液とは異なり、液状アイライナー用着色料には、フィルム形成性と同様に非フィルム形成性ポリマーも使用される。他の化粧品は比較的高粘度の液体であるか、又はブラシやスティックで容易に皮膚に施せるようにチクソトロピックのものである。ここで開示する化粧品への応用では個々のポリマーマトリックスのモルホロジーに準拠して化粧品の調合が可能であり、この際できれば該マトリックスが全ての個々のリブミクロン粒径一次調料粒子を完全にカプセル化していることが好ましい。

もし全ての調料がカプセル化されて網等粒径で網等比の粒子が最終固体媒体中に作られれば、もっと均一な化粧品の製造が可能である。

液体アイライナーの製法は、先ず液体インキ辺り込み液において記載したと同様な混合工程と分

散工程に従って行なわれる。好ましい初期と調料の性質から、水溶性及び水不溶性の両方の界面活性剤であって後記実施例に記載のような一括または二種のノニオン性界面活性剤が使用される。

ある種の化粧品では、固体着色料粒子を分散することが望まれ、水中で次第的に中立浮力を有する調料／ポリマーマトリックスの確立が望まれない場合がある。非常に重い調料は分散工程で不適抗沉降剤から追い出される傾向があり、沈降させて回収するが、カプセル化した調料は比重がより重いのでこの沈降を妨げる。ある種の用途で凝聚体が若干存在することは黑色樹脂化物のような調料の疎水性に因るが、調料を完全に不適抗沉降剤中に分散させることの困難性が見られることがある。生成カプセル化粒子を粉末状に乾燥し、別の化粧品用基材と可混溶する限りにおいては、かかる現象は問題とはならない。

化粧品分野への応用で、見なったレオロジー特性を有する最終製品を創造するには、このカプセル化効力学をめる程度大巾に修正する必要があ

るかもしれない。それにも拘らず、本発明のカプセル化方法は調料選択中の好ましからぬ要素を大巾に取り除くものである。

### 〔実施例〕

辺り込み液の好ましい実施例を次に示す。

#### 実施例1

##### PEL (カプセル化調料ラテックス) (Pigment Encapsulated Latex) 辺り込み液

石鹼溶剤メチレンクロライド (15.0g)、及び2-アミノ-2-メチル-1-アロバノール (0.100) をアルキル化ビニルビロリドン 「Ganex V-S1G」 (商品名、CAF 初製) (3.63) を混合した。この混合物中に水不溶性調料 「Hostaperm Blue BN-01」 (商品名、American Hoechst 社製、pigment blue 15:4) (0.75g) を分散した。超音波法を使い液の微視観察で調料のアグロメレーションが最早見られなくなるまでこの調料を該溶剤系中に分散した。

脱イオン水 (25.0g)、ジオクチルスルホコはく酸ナトリウム「Acrosol OT-75」 (商品名、

American Cyanamid 社製) (0.10g)、及びスチレン-無水マレイン酸共重合体樹脂「SMA 1440H」(商品名、Arco社製)の33%アンモニウム溶液(0.10g)の水混合物を別個に用意した。次いで右側溶剤混合物を超音波で溶剤相エマルジョン液が均一で4ミクロン以下の直径に成るまで水混合物中にエマルジョン化した。生成液体は約35%溶剤、8%ポリマー、2%顔料及び56%水(いずれも重量%)から成っていた。

次いで生成液体を電磁搅拌下でメチレンクロラドが観察するまで搅拌した。最終吐き込み液は一つ又は二つ以上の顔料粒子を含むサブミクロン粒径のポリマー粒子の水性分散体であり、約8%ポリマー、2%顔料及び89%水(いずれも重量%)から成っていた。

次の実験例は熱可塑性PEL繊布用着色料及び硬化性PEL繊布用着色料の好ましい実施態様である。

#### 実験2

##### 1. 热可塑性の繊維用PEL

生成液体は次いで電磁搅拌下でメチレンクロラドが観察するまで搅拌した。最終吐き込み液は一つ又は二つ以上の一次顔料粒子を含むサブミクロン粒径のポリマー粒子の水性分散体であり、約35%溶剤、1.6%顔料及び91%水(いずれも重量%)から成っていた。

次いで生成した着色ラテックスは染色技術を使用するか又は繊布用印刷インキに処方して繊布材の着色に使う。着色ラテックス粒子を繊維上に施工した後、その着色繊布又は着色織物をポリマーマトリックスのガラス転移点以上の温度に晒す。着色粒子は繊布構造に定着する。

#### 実験3

##### 2. 热硬化性の繊布用PEL

メチレンクロライド(15.0g)、ノニオン性界面活性剤「Surfynol-TG」(商品名、Air products社製)(0.20g)、カチオン性界面活性剤「Katapone VV 328」(商品名、GAF社製)(0.20g)及びノニオン性フルオロカーボン系界面活性剤「Zonyl FSN」(商品名、DuPont社製)

メチレンクロライド(15.0g)及び2-アミノ-2-メチル-1-アロバノール(0.05g)を混合し、この中に溶剤可溶性スチレン/無水マレイン酸共重合体樹脂「SMA 3000A」(商品名、ARCO社製)(2.00g)を溶解した。SMA樹脂が完全に溶解したら、水不溶性顔料「Hostaperm Blue BN-01」(商品名、American Hoechst社製-pigment blue 15:4)をこの溶剤系中に超音波を用いて顕微鏡検査でこの溶剤/樹脂/顔料系中に最早顔料の凝集体が見られなくなるまで分散した。

過剰水(25.0g)、アニオン性界面活性剤「DT-75」(商品名、American Cyanamid社製)(0.10g)、及びスチレン-無水マレイン酸樹脂「SMA 1440H」(Arco社製)の33%アンモニウム溶液(0.10g)の混合物を別個に用意した。次いでこの右側溶剤混合物を超音波で溶剤相エマルジョン小滴が均一で4ミクロン以下の直径に成るまで水混合物中にエマルジョン化した。生成液体は約35%溶剤、4.7%ポリマー、1%顔料及び58%水(いずれも重量%)から成っていた。

(0.05g)を混合・溶解させた。この中にビスフェノール-ヘーリングクリカルテルから成るエボキシ樹脂「[pi-Rez 510」(1.25g)と「Epi-REZ 520」(0.75g)(いずれも商品名、Celanese社製)を溶解した。樹脂が完全に溶解した後、水不溶性顔料「Hostaperm Blue BN-01」(商品名、American Hoechst-pigment blue 15:4)をこの溶剤/樹脂混合物中に超音波を使用して顕微鏡検査で最早顔料のアグロメレーションが殆ど見られなくなるまで分散した。

次いで該液体を脱イオン水(25.0g)中に溶剤相エマルジョン小滴が均一で直径4.0ミクロン以下に成るまでエマルジョン化した。

生成液体は約35%溶剤、1%顔料、4%樹脂及び58%(いずれも重量%)水から成っていた。

生成液体は次いで電磁搅拌下でメチレンクロライドが観察するまで搅拌した。最終吐き込み液は一つ又は二つ以上の顔料粒子を含むサブミクロン粒径のポリマー粒子の水性分散体であり、約8%エボキシ樹脂、2%顔料及び89%水(いずれも重量%)

から成っていた。

次いで、生成した着色ラテックスは実施例2に記載したと類似の用途に用いられるが、この際水溶性硬化剤である変性脂肪族アミン系硬化剤「Epi-Cure W50-8535」(商品名、Celanese社製)(830g) (部/100部樹脂)を添加する。

該システムは麻布に施して加热すれば熱硬化する。

次に液体アイライナーインキ用カプセル化顔料ラテックスについて、実施例により好ましい実施例を述べる。

#### 実施例4

##### 八. P E L 液体アイライナー

1. 「非フィルム形成性」メチレンクロライド(13.00)と、ノニオン性界面活性剤「Span 60」(ICI Americas)(0.100)を混合した。この中にポリスチレン(M<sub>w</sub> 230,000)(1.000)を溶解した。ポリマーが完全に溶解したら、水不溶性顔料「pigment red 101」(1.000)を加え、超音波を使用して顔料顕微鏡検査で顔料分散を確認した。

最終液体の顔料濃度は着色料を沈降させて上水を除けば確認できる。

#### 実施例5

2. (フィルム形成性) エチルアセテート(8.5g)及びノニオン性界面活性剤「Span 20」(ICI Americas)(0.2g)の混合物を調製した。次いで、アルキル化ビニルビロリドンポリマー「Ganex V-516」(商品名、GAF社製)(2.50g)(イソプロピルアルコール除去済みのもの)をこの溶解混合物中に溶解した。ポリマーが溶解したら、水不溶性顔料「PX-black顔料」(商品名、Fine Pigments Inc.社製)(0.60g)を添加し、超音波で分散した。顔料顕微鏡検査において2枚のスライドでこの液体にシェアを与えると顔料のアグロメレーションが容易に分散するのが観察できるので好適な分散時間が決定できる。

別個に、脱イオン水(60.00)とノニオン性界面活性剤レシチン(0.15g)とを混合した。

溶剤/ポリマー/顔料混合物を、顔料顕微鏡検査で顔料相エマルジョン小滴が直径イミクロン以下に

のアグロメレーションが見られなくなるまで分散した。

脱イオン水(56.00)とノニオン性界面活性剤「Lipal 4 LA」(商品名、PVO International社製)(0.25g)の混合物を別個に調製した。溶剤/ポリマー/顔料混合物を、顔料顕微鏡検査で顔料相エマルジョン小滴が均一で、それぞれ平均1個の顔料粒子が含まれる直径になるまで超音波を用いてこの水混合物中にエマルジョン化した。生成した液体は約23%溶剤、1.8%ポリマー、1.8%顔料及び72%水(いずれも重量%)から成っていた。生成液体を電磁搅拌してメチレンクロライドを蒸発させた。

最終液体は1個又は2個の顔料粒子を含むイミクロン粒径のポリマー粒子と、顔料を含まないポリマー粒子の水分散体から成り、約2.6%ポリマー、2.6%顔料、及び94%水(いずれも重量%)から成っていた。顔料化物をカプセル化すると、低比重のカプセル化顔料粒子ができるので、顔料分散体が安定し、かつ着色料の沈降速度が遅くなる。

なるまで超音波を用いてこの水混合物中にエマルジョン化した。顔料を含まないポリマー粒子と非カプセル化顔料がかなりの量で存在が確認された。生成液体は重量基準で約12%溶剤、3.5%ポリマー、0.8%顔料及び83%水(いずれも重量%)から成っていた。

生成液体を電磁搅拌下でエチルアセテートが溶入するまで搅拌した。

最終液体は、カプセル化顔料、非カプセル化顔料、及び顔料を含まないポリマー粒子の水分散体であり、重量基準で約4.4%ポリマー、1%顔料及び94%水から成っていた。非カプセル化顔料は液体中に沈降し、カプセル化着色料濃度の調節を可能とした。この着色料は没食したが、搅拌により比較的容易に分散した。

代理人 秋元輝雄  
外1名